

⑫ 公開特許公報(A) 平3-241069

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月28日

D 06 M 13/352
C 09 B 67/00

L 7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ヒドロキシベンゾトリアゾール化合物およびそれを固着してなる汗耐光性の繊維材料染色物

⑯ 特 願 平2-35745

⑰ 出 願 平2(1990)2月15日

⑱ 発 明 者 横 川 和 史 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 栢 根 豊 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 大 田 美 和 子 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 諸石 光 瀬 外1名

最終頁に続く

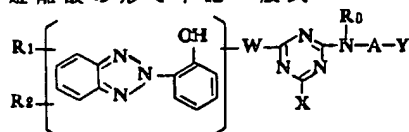
明 細 書

1. 発明の名称

ヒドロキシベンゾトリアゾール化合物およびそれを固着してなる汗耐光性の繊維材料染色物

2. 特許請求の範囲

(1) 遊離酸の形で下記一般式



[式中、R₁及びR₂は、互いに独立に水素、アルキル、アルコキシ、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ、クロロ又はブロモ、R₀は水素又は置換されていてもよいアルキル基、Aは置換されていてもよいフェニレン、ナフチレン又はアルキレン基を表わす。Wは-N-、-O-、又は-(CH₂)_n-

R₄

NH-*

(式中、R₄は、水素、メチル又はエチルを表わし、*印はトリアジン環に接続する結合を、nは、1～4を表わす。)で示される2価の架橋基、Xは

クロロ、フルオロ、置換されていてもよいピリジニオ基、-NR₆R₆又は-OR₇

(式中、R₆、R₆及びR₇は、互いに独立に水素又は置換されていてもよいアルキル、フェニル、ナフチルもしくはベンジル基を表わす。)で示される基、Yは、-SO₂CH=CH₂又は-SO₂CH₂CH₂Zを表わし、Zはアルカリの作用で脱離する基を表わす。)で示されるヒドロキシベンゾトリアゾール化合物。

(2) Xがクロロ、フルオロ、置換されていてもよいピリジニオ基又は-NR₆R₆であり、R₆、R₆が互いに独立に水素または置換されていてもよいアルキルもしくはフェニル基である請求項1に記載の化合物。

(3) Wが-NH-又は-O-である請求項1又は2に記載の化合物。

(4) R₀が水素、メチル又はエチルであり、Yが-SO₂CH=CH₂又は-SO₂CH₂CH₂OSO₃Hである請求項1、2又は3に記載の化合物。

(5) 請求項1に記載のヒドロキシベンゾトリアゾール化合物を固着してなる汗耐光性の繊維材料

染色物。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はヒドロキシ基及び／又はアミド基を含有する材料、特にセルロース繊維、天然又は合成ポリアミド繊維、ポリウレタン繊維あるいは皮革等、更にはそれらの混紡繊維などの繊維材料の染色物の汗・日光複合堅牢度（汗が付着した状態での耐光堅牢度、以下汗耐光堅牢度と称す）を向上させることを可能にする化合物並びにその適用に関する。

<従来の技術>

同一分子内に、モノクロロトリアジン系反応基を有するヒドロキシベンゾトリアゾール化合物が米国特許第3042669号明細書に記載されている。また、汗耐光堅牢度をヒドロキシベンゾトリアゾール化合物を用いて向上させる方法が特開昭61-63786公報に開示されている。しかし、これらの従来の技術では、染色性能面、例えば繊維材料への固着性が不充分であったり、繊維材料に対する

付与方法が通常の染色方法と異なり、繊維膨潤剤を必要とする等の解決されるべき課題が残されている。

<発明が解決しようとする課題>

近年、消費者の繊維製品に対する品質要求は、高度化してきており、特に染色物の堅牢度面では、汗耐光堅牢度、漂白剤共存下での洗濯堅牢度等の複合堅牢度が要求されてきている。このうち、汗耐光堅牢度は、多量の汗の存在下で日光に曝露された場合の堅牢性に相当し、染色物によっては著しい変退色をきたすため、特に改良に対する要求が高いものである。

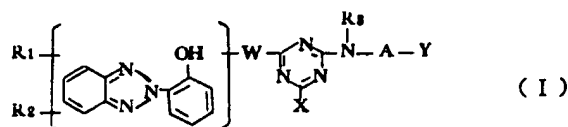
従来、汗耐光堅牢度を向上させる方法として、この堅牢度に優れた染料を選択して用いる方法がとられているが、色相、他の諸堅牢度とのバランスからこの方法には限界がある。また、他の方法として前記の特開昭公報には、紫外線吸収剤を繊維に付与することが示されているが、付与方法として繊維膨潤剤を用いること、さらに紫外線吸収剤は繊維内に物理的に付与されるのみであること

から、その通用性及び効果の耐久性の面で十分に満足すべきものではない。

本発明者らは、上述の点を改良し、さらに要求される要件を広く満足できる新規な化合物を見出す目的で鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

<課題を解決する為の手段>

本発明は、遊離酸の形で下記一般式(I)



〔式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立に水素、アルキル、アルコキシ、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ、クロロ又はブロモ、 R_3 は水素又は置換されていてもよいアルキル基、 A は置換されていてもよいフェニレン、ナフチレン又はアルキレン基を表わす。 W は $-\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n$ 、 n は1以上の整数を表わす。〕

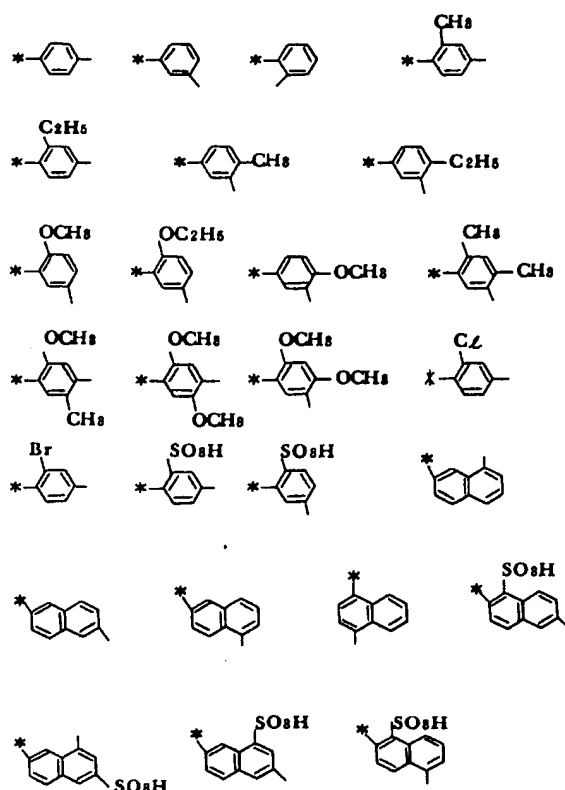
$-\text{NH}-*$

〔式中、 R_4 は、水素、メチル又はエチルを表わし、

*印はトリアジン環に接続する結合を、 n は、1～4を表わす。〕で示される2個の架橋基、 R_5 は、水素又は置換されていてもよいアルキル基、 X はクロロ、フルオロ、置換されていてもよいピリジニオ基、 $-\text{NR}_5$ 又は $-\text{OR}_5$

〔式中、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立に水素、置換されていてもよいアルキル、フェニル、ナフチルもしくはベンジル基を表す。〕で示される基、 Y は、 $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 又は $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ を表わし、 Z はアルカリの作用で脱離する基を表わす。〕で示されるヒドロキシベンゾトリアゾール化合物及びそれを用いることを特徴とする汗耐光性の繊維材料の染色物を製造する方法を提供するものである。

一般式(I)において、 A は、好ましくはメチル、エチル、メトキシ、エトキシ、クロロ、ブロモ、及びスルホの群から選ばれる、1又は2個の置換基により置換されていてもよいフェニレン又は、スルホで置換されていてもよいナフチレンであり、例えば、



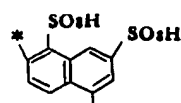
至 6 個の炭素原子を有するポリメチレン基またはその枝別れ異性体を意味し、 alk' と k'' は互いにメチレン基を通じて環を形成してもよい。 n は 1 乃至 6、 m は 1 乃至 6 の整数である。) で示される基があげられる。

前記式(a)、(b)および(c)において alk で表される
ポリメチレン基は好ましくはメチレン、エチレン、
メチルメチレン、プロピレン、ブチレンである。

R'としては水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどが例示され、好ましくは水素である。alk'で表されるポリメチレン基は好ましくはエチレン、プロピレンまたはブチレンである。

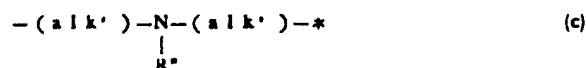
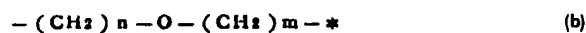
n, m の表す数は好ましくは互いに独立に 2, 8 または 4 である。

2で示されるアルカリの作用で脱離する基としては、例えば、硫酸エステル、チオ硫酸エステル、リン酸エステル、酢酸エステル、ハロゲン等がこれに該当し、硫酸エステルが特に好ましい。



(式中、屋印で示した結合は、 $\begin{array}{c} \text{Ra} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 基に通じている結合を意味する。)等をあげることができる。

また、Aで表されるアルキレンとしては下記式、



(式中、星印で示した結合は前記の意味を有する。

$a_1 k$ は 1 乃至 6 個の炭素原子を有するポリメチレン基またはその枝別れ異性体、 R^1 は水素、塩素、臭素、フッ素、ヒドロキシ、スルファート、1 乃至 4 個の炭素原子を有するアシルオキシ、シアノ、カルボキシ、1 乃至 6 個の炭素原子を有するアルコキシカルボニルまたはカルバモイル、 R^2 は、水素又は C_{1-6} アルキル、 $a_1 k'$ は互いに独立に 2 乃

R₁ 及び R₂ で表わされるアルキル、アルコキシとしては、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシが好ましい。

好ましい R1 及び R2 としては、例えば、水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシ、スルホ、カルボキシ、クロロを挙げることができる。

K₄で表わされる置換基を有していてもよいアルキルとしては、C₁ ~ C₄ のアルキルが好ましく、置換されていてもよい基としては、ヒドロキシ、シアノ、アルコキシ、ハロゲン、カルバモイル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、スルホおよびスルファモイルが好ましい。

特に好ましいR₃としては、例えば、水素、メチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、8-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、8-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシブチル、2,8-ジヒド

ロキシプロピル, 8, 4-ジヒドロキシブチル, シ
アノメナル, 2-シアノエチル, 8-シアノプロ
ピル, メトキシメチル, エトキシメチル, 2-メ
トキシエチル, 2-エトキシエチル, 8-メトキ
シプロピル, 8-エトキシプロピル, 2-ヒドロ
キシ, 8-メトキシプロピル, クロロメチル, ブ
ロモメチル, 2-クロロエチル, 2-ブロモエチ
ル, 8-クロロプロピル, 8-ブロモプロピル,
4-クロロブチル, 4-ブロモブチル, カルボキ
シメチル, 2-カルボキシエチル, 8-カルボキ
シプロピル, 4-カルボキシブチル, 1, 2-ジカ
ルボキシエチル, カルバモイルメチル, 2-カル
バモイルエチル, 8-カルバモイルプロピル, 4
-カルバモイルブチル, メトキシカルボニルメチ
ル, エトキシカルボニルメチル, 2-メトキシカ
ルボニルエチル, 2-エトキシカルボニルエチル,
8-メトキシカルボニルプロピル, 8-エトキシ
カルボニルプロピル, 4-メトキシカルボニルブ
チル, 4-エトキシカルボニルブチル, メチルカ
ルボニルオキシメチル, エチルカルボニルオキシ

メトキシエチル及びβ-カルボキシエチル等が
挙げられる。

又、R₅, R₆ 及び R₇ で表される置換されてい
てもよいフェニルとしては、例えば、1~4個の炭
素原子を有するアルキル, 1~4個の炭素原子を
有するアルコキシ, スルホ, カルボキシ, クロロ
及びブロモの群から選ばれる、1又は2個の置換
基により置換されていてもよいフェニルが好まし
い。

中でも特に好ましくは、2-, 3-, 又は4-
スルホフェニル, 2, 4-又は2, 5-ジスルホフェ
ニル, 2-, 8-又は4-カルボキシフェニル,
フェニル等が挙げられる。

又、R₅, R₆ 及び R₇ で表される置換されてい
てもよいナフチルとしては、例えば、ヒドロキシ,
カルボキシ, スルホ, 1~4個の炭素原子を有す
るアルキル, 1~4個の炭素原子を有するアルコ
キシ及びクロロの群から選ばれる、1, 2又は8
個の置換基により置換されてもよいナフチルが好
ましい。

メチル, 2-メチルカルボニルオキシエチル, 2
-エチルカルボニルオキシエチル, 8-メチルカ
ルボニルオキシプロピル, 8-エチルカルボニル
オキシプロピル, 4-メチルカルボニルオキシブ
チル, 4-エチルカルボニルオキシブチル, スル
ホメチル, 2-スルホエチル, 8-スルホプロピ
ル, 4-スルホブチル, スルファモイルメチル,
2-スルファモイルエチル, 8-スルファモイル
プロピル, 4-スルファモイルブチルをあげること
ができる。R₅, R₆ 及び R₇ で表される置換されて
いてもよいアルキルとしては、例えば、1~4
個の炭素原子を有するアルコキシ, スルホ, カル
ボキシ, ヒドロキシ, クロロ, フェニル及びスル
ファートの群から選ばれる、1又は2個の置換基
により置換されていてもよい炭素原子1~4個を
有するアルキルが好ましい。

中でも特に好ましくは、メチル, エチル, ロー
プロピル, iso-プロピル, n-ブチル, iso-
ブチル, sec-ブチル, β-ヒドロキシエチル,
β-スルファートエチル, β-スルホエチル, β

中でも特に好ましくは、2-, 3-, 4-, 5
-, 6-, 7-又は8-スルホ-1-ナフチル,
1-, 5-, 6-, 7-又は8-スルホ-2-ナ
フチル, 1, 5-, 5, 7-, 6, 3-, 4, 8
-, 4, 7-, 8, 8-, 4, 6-, 3, 7-又
は8, 6-ジスルホ-2-ナフチル, 4, 6, 8
-, 2, 4, 7-又は8, 6, 8-トリスルホ-
1-ナフチル, 1, 6, 7-, 4, 6, 8-又は
8, 6, 8-トリスルホ-2-ナフチル等が挙げ
られる。

又、R₅, R₆ 及び R₇ で表される置換されてい
てもよいベンジルとしては、例えば、1~4個の炭
素原子を有するアルコキシ, スルホ及びクロロの
群から選ばれる、1又は2個の置換基により置換
されていてもよいベンジルが好ましい。

中でも特に好ましくは、ベンジル, 2-, 3-
又は4-スルホベンジル等が挙げられる。

本発明においては、R₅ 及び R₆ のいずれか一方
が置換されていてもよいアルキル, フェニル, ナ
フチル又はベンジル基であり、他方が水素, メチ

ル又はエチルである場合が好ましい。

Xが-NR₂R₃であるとき、そのような基を形成するために用いられる一般式HNR₂R₃で示される化合物としては、例えば、アンモニアあるいは1-アミノベンゼン、1-アミノ-2-, -8-又は-4-メチルベンゼン、1-アミノ-8, 4-又は-8, 5-ジメチルベンゼン、1-アミノ-2-, -8-又は-4-エチルベンゼン、1-アミノ-2-, -8-又は-4-メトキシベンゼン、1-アミノ-2-, -8-又は-4-エトキシベンゼン、1-アミノ-2-, -8-又は-4-クロルベンゼン、8-又は4-アミノフェニルメタンスルホン酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、8-メチルアミノベンゼンスルホン酸、8-エチルアミノベンゼンスルホン酸、4-メチルアミノベンゼンスルホン酸、4-エチルアミノベンゼンスルホン酸、5-アミノベンゼン-1, 8-ジスルホン酸、6-アミノベン

ゼン-1, 4-ジスルホン酸、6-アミノベンゼン-1, 8-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2-スルホン酸、5-アミノナフタレン-2-スルホン酸、6-アミノナフタレン-2-スルホン酸、7-アミノナフタレン-2-スルホン酸、7-メチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、7-エチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、7-ブチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、7-イソブチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、8-アミノナフタレン-2-スルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、5-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、6-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、7-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 7-

ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、6-アミノナフタレン-1, 8, 5-トリスルホン酸、7-アミノナフタレン¹, 8, 5-トリスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸、7-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸及び4-アミノナフタレン-1, 8, 7-トリスルホン酸の様な芳香族アミン、或いはメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、アリルアミン、2-クロロエチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール、ビス-(2-ヒドロキシエチル)アミン、2-アセチルアミノエチルアミン、1-アミ

ノナフタレン-2-スルホン酸、8-アミノナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、6-アミノナフタレン-1, 8, 5-トリスルホン酸、7-アミノナフタレン¹, 8, 5-トリスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸、7-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸及び4-アミノナフタレン-1, 8, 7-トリスルホン酸の様な芳香族アミン、或いはメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、アリルアミン、2-クロロエチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール、ビス-(2-ヒドロキシエチル)アミン、2-アセチルアミノエチルアミン、1-アミ

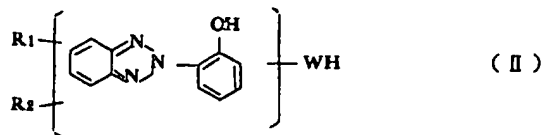
ノ-2-プロパノール、8-メトキシプロピルアミン、1-アミノ-8-ジメチルアミノプロパン、2-アミノエタンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、2-メチルアミノエタンスルホン酸、8-アミノ-1-プロパンスルホン酸、2-スルファトエチルアミン、アミノ酢酸、メチルアミノ酢酸、8-アミノカプロン酸、ベンジルアミン、2-、8-もしくは4-クロロベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、2-、8-もしくは4-スルホベンジルアミン、2-フェニルエチルアミン、1-フェニルエチルアミン、1-フェニル-2-プロピルアミンの様な脂肪族アミンを挙げることができる。

中でも特に好ましい、化合物としては、例えば、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、2-、8-、または4-アミノベンゼンスルホン酸、8-または4-メチルアミノベンゼンスルホン酸、8-または4-エチルアミノベンゼンスルホン酸、6-アミノベンゼン-1, 8-または-1, 4-ジスルホン酸、2-、8-または

3, 5-ジカルボキシピリジン等が挙げられる。中でも特に好ましくは8-、又は4-カルボキシピリジン(ニコチン酸、イソニコチン酸)である。Wで表わされる2価の架橋基は好ましくは、-NH-又は-O-である。

本発明化合物は遊離酸の形でまたはその塩の形で存在し、特にアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、中でもソーダ塩、カリ塩、リチウム塩が好ましい。

本発明化合物は、例えば次の様にして製造することができる。下記一般式(II)



[式中、R₁、R₂及びWは、前記の意味を有する。]で示される化合物と、下記一般式(III)



[式中、R₀、A及びYは、前記の意味を有する。]

4-アミノ安息香酸、タウリン、N-メチルタウリン、モノ-もしくはジ-エタノールアミン等を挙げることができる。

R₁OHとしては、上記化合物のアミノがヒドロキシである化合物を挙げることができる。

Xが置換されていてもよいピリジニオ基である場合の置換基としては、カルボキシ、カルバモイル、スルホ、ハロゲン及び置換もしくは無置換の1~4個の炭素原子を有するアルキルが挙げられる。置換アルキル基としてはβ-ヒドロキシエチル、β-スルホエチルなどが例示される。Xで表されるピリジニオ基としては、カルボキシ又はカルバモイル置換ピリジニオ基が好ましく、中でもカルボキシピリジニオ基が特に好ましい。

置換基を有していてもよいピリジンとして好ましくは、ピリジン、2-、8-又は4-カルボキシピリジン、2-、8-又は4-カルバモイルピリジン、8-スルホピリジン、4-β-スルホエチルピリジン、8-β-ヒドロキシエチルピリジン、4-クロロピリジン、8-メチルピリジン、

で示されるアミン、および、所望により下記一般式(IV)、(V)

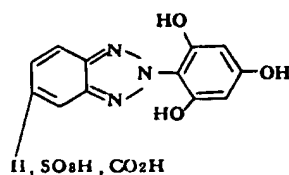
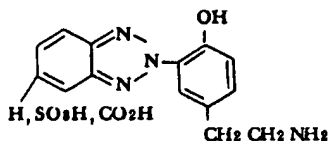
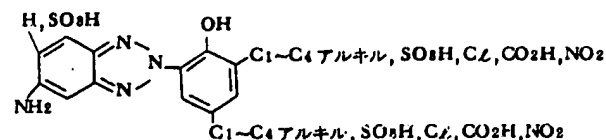
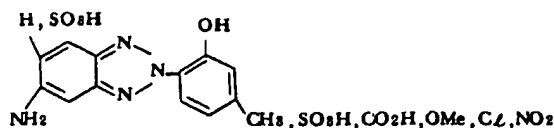
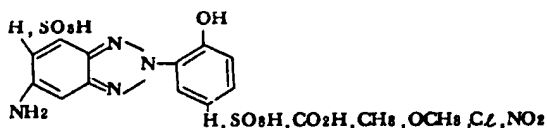
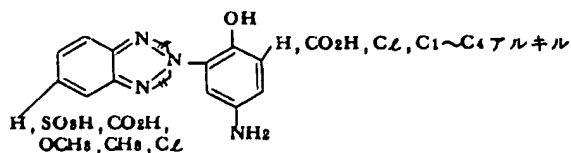
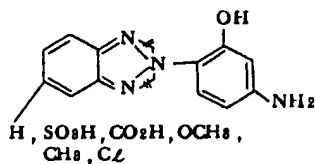


[式中、R₆、R₆及びR₇は、前記の意味を有する。]で示される化合物、または置換されていてもよいピリジンのいずれかとを、2, 4, 6-トリハロゲン-8-トリアジンに任意の順序で縮合させることにより、一般式(I)の化合物を得ることができる。ただし、ピリジン化合物を縮合させる場合は、縮合順序として、これを最後に縮合させることが好ましい。

2, 4, 6-トリハロゲン-8-トリアジンとの縮合反応においてはその順序は特に制限されるものではなく、また反応条件も特に制限されないが、一次的には温度-10℃乃至40℃でpH2乃至9、二次的には温度0乃至70℃でpH2乃至9、更に三次的に行う場合には温度10乃至100℃でpH2乃至7に調整しながら縮合させて一般式(I)で示される化合物又はその塩を得ることができる。

原料の2, 4, 6-トリハロゲノ-8-トリアジンとしては、特に塩化シアヌルとフッ化シアヌルが好ましい。

一般式(II)で示されるヒドロキシベンゾトリアゾール化合物は、例えば、米国特許第8042669号明細書に記載の公知の方法に従って合成することができ、例えば、



の様な化合物を挙げることができる。

本発明化合物は、繊維反応性を有し、ヒドロキシ基含有またはカルボンアミド基含有材料に固着させることができる。材料は繊維材料の形で、あるいはその混紡材料の形で使用されるのが好ましい。

ヒドロキシ基含有材料は天然又は合成ヒドロキシ基含有材料、たとえばセルロース繊維材料又はその再生生成物及びポリビニルアルコールである。セルロース繊維材料は木綿、しかもその他の植物繊維、たとえばリネン、麻、ジュート及びラミー繊維が好ましい。再生セルロース繊維はたとえばビスコース・ステープル及びフィラメントビスコースである。

カルボンアミド基含有材料はたとえば合成及び天然のポリアミド及びポリウレタン、特に繊維の形で、たとえば羊毛及びその他の動物毛、絹、皮革、ポリアミド-6, 6, ポリアミド-6, ポリアミド-11及びポリアミド-4である。

本発明化合物は、上述の材料上に、特に上述の繊維材料上に、物理的・化学的性状に応じた方法で

固着させることができる。

例えば、セルロース繊維上に吸尽方法で固着させる場合、炭酸ソーダ、第三燐酸ソーダ、苛性ソーダ等の酸結合剤の存在下、場合により中性塩、例えば芒硝又は食塩を加え、所望によっては、溶解助剤、浸透剤又は均染剤を併用し、比較的低い温度で行われる。吸尽を促進する中性塩は、本来の染色温度に達した後に初めて又はそれ以前に、場合によっては分割して添加できる。

バジグ法に従ってセルロース繊維を固着させる場合、室温又は高められた温度でパッドし乾燥後、スチーミング又は乾熱によって固着できる。

セルロース繊維に対して染染方法で固着させる場合、一相で、例えば重曹又はその他の酸結合剤を含有する染染ペーストで染染し、次いで100~160℃でスチーミングすることによって、あるいは二相で、例えば中性又は弱酸性染染ペーストで染染し、これを熱い電解質含有アルカリ性浴に通過させ、又はアルカリ性電解質含有バジグ液でオーバーバジグし、スチーミング又は乾熱

処理して実施できる。

捺染ペーストには、例えばアルギン酸ソーダ又は澱粉エーテルのような糊剤又は乳化剤が、所望によっては、例えば尿素のような通常の捺染助剤かつ(又は)分散剤と併用して用いられる。

セルロース繊維上に本発明化合物を固着させるに適した酸結合剤は、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属と無機又は有機酸あるいは加熱状態でアルカリ遊離する化合物との水溶性塩基性塩である。特にアルカリ金属の水酸化物及び弱ないし中程度の強さの無機又は有機酸のアルカリ金属塩が挙げられ、その内、特にソーダ塩及びカリ塩が好ましい。このような酸結合剤として、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、重曹、炭酸ソーダ、燐酸ソーダ、炭酸カリ、第一、第二又は第三燐酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、トリクロロ酢酸ソーダ等が挙げられる。

合成及び天然のポリアミド及びポリウレタン繊維への固着は、まず酸性ないし弱酸性の染浴からpH値の制御下に吸着させ、次に固着させるため

中性、場合によりアルカリ性のpH値に変化させることによって行える。固着は通常60～120℃の温度で行えるが、均染性を達成するために通常の均染剤、例えば塩化シアヌルと8倍モルのアミノベンズンスルホン酸又はアミノナフタレンスルホン酸との縮合生成物あるいは例えばステアリルアミンとエチレンオキシドとの付加生成物を用いることもできる。

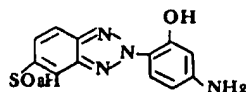
本発明化合物は、上述した方法で繊維材料に固着させることができ、繊維材料が染色される前でも、染色された後でも適用可能である。さらに染浴中に加えて同時に染色又は捺染することで繊維材料へ固着させることもできる。

本発明化合物は、特にセルロース繊維材料に対して好適であり、本発明化合物を固着付与した染色布は、汗耐光堅牢度が優れ、さらに染色物の螢光増白剤(一般家庭用洗剤に含まれる)による変色を防止する点で顕著な特徴を示す。また、本発明化合物は、繊維材料に対する効果の耐久性が優れていることも大きな特徴である。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。例中、部および％は夫々重量部および重量％を表す。

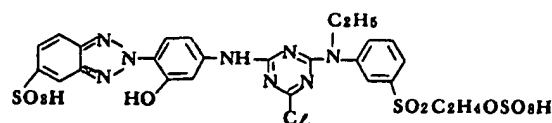
実施例、1.

2-ニトロアニリン-4-スルホン酸 4.4部
図2 1.8部を常法によりジアゾ化し、水性媒体中、pH1.0以下でm-アミノフェノール10.9部とカップリングさせる。得られたモノアゾ化合物を、2規定の苛性ソーダ水溶液350部に溶かし、これに亜鉛末89部を少しずつ加えていく。反応終了後、反応溶液を中和し、塩化ナトリウムで塩析することにより、遊離酸の形で下記構造式に示すトリアゾール化合物を得た。



一方、N-エチル-4-β-スルファートエチルスルホン88.0部と、塩化シアヌル18.4部を常法により縮合し、これに先に合成したトリアゾール化合物を加えて第2縮合を行う。反応マスを

塩化カリウムで塩析し、遊離酸の形で下記構造式に示す化合物を得た。



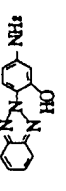
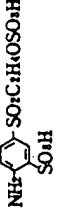
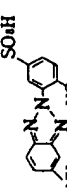
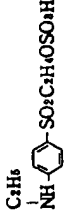
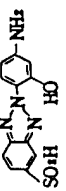
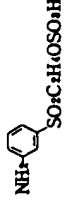
λ_{\max} : 855 nm (水溶液)

モル吸光係数(ϵ): 29000

実施例、2.

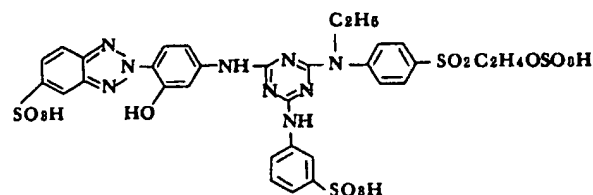
実施例1で用いたトリアゾール化合物、N-エチル-4-β-スルファートエチルスルホンの代わりに、それぞれ下表、第2欄及び第3欄の化合物を使用して、実施例1と同様に合成し、対応する化合物を得た。各々の化合物の水溶液(中性緩衝液)中での λ_{\max} 及び対応するモル吸光係数 ϵ を、下表、第4欄に示す。

(以下余白)

第1欄	第2欄	第8欄	第4欄
1			λ_{\max} : 840nm ϵ : 26000
2			λ_{\max} : 848nm ϵ : 20000
8			λ_{\max} : 865nm ϵ : 29000
4			λ_{\max} : 855nm ϵ : 80000

実施例、8.

N-エチル-4-β-スルファートエチルスルホン 8 8.0 部と塩化シアマル 1 8.4 部を常法により縮合し、これに実施例 1 で用いたトリアゾール化合物 8 0.6 部を加えて第 2 縮合を行う。反応終了後、8-アミノベンゼンスルホン酸 1 7.8 部を加えて第 3 縮合を実施し、塩化ナトリウムで塩析することにより、遊離酸の形で下記構造式に示す化合物を得た。


 λ_{\max} : 360nm (水溶液)

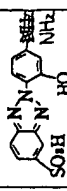
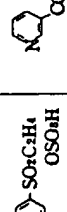
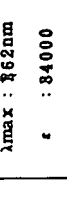
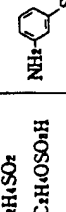
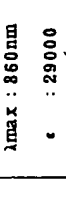
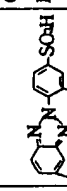
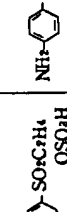
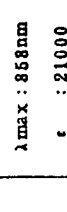
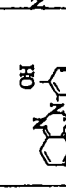
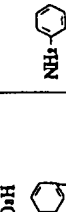
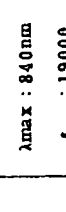
 ϵ : 90000

実施例、4.

実施例 8 で用いたトリアゾール化合物、N-エチル-4-β-スルファートエチルスルホン、8

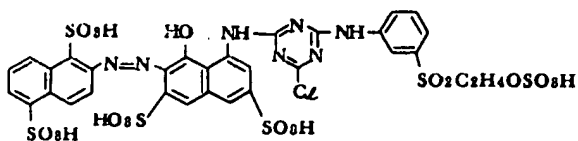
8-アミノベンゼンスルホン酸の代わりに、それぞれ下表、第 2 欄、第 8 欄、及び第 4 欄の化合物を使用して、実施例 8 と同様に合成し、対応する化合物を得た。各々の化合物の水溶液（中性緩衝液）中での λ_{\max} 及び対応するモル吸光係数 ϵ を、下表、第 5 欄に示す。

(以下余白)

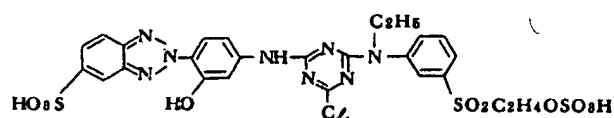
第1欄	第2欄	第8欄	第4欄	第5欄
1				λ_{\max} : 362nm ϵ : 84000
2				λ_{\max} : 860nm ϵ : 29000
8				λ_{\max} : 858nm ϵ : 21000
4				λ_{\max} : 840nm ϵ : 19000

実施例 5.

遊離酸の形で下式



で示される反応染料 2 部を用いて未シルケット綿ニット 100 部を公知の染色方法で染色し、均一な赤色の染色物を得た。この染色物を液流型染色装置にセットし、浴比 1 : 15、水温 60℃にした。予め溶解させた下式



で示されるベンゾトリアゾール化合物 2 部及び無水芒硝 75 部を公知の方法で浴中に投入した後、この温度で 20 分間染色物を処理し、公知の方法

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 原 田 尚 樹 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 98 号 住友化学工業株式会社内

で炭酸ソーダ 30 部を浴中に投入した。次いで、この温度で染色物を 60 分間処理し終了した。得られた処理物は水、温湯、熱湯、温湯次いで水で洗浄し乾燥して仕上げた。得られた染色物の耐光堅牢度、汗日光堅牢度はいずれも良好であった。(以下余白)